第 44 卷 第 2 期
2001 年 5 月

昆 虫 学 报
ACTA ENTOMOLOGICA SINICA

Vol.44，No.2
May，2001

芫菁科不同种类成虫体内斑蝥素的含量

方宇凌，谭娟杰，马文珍，刘举鹏，刘 □

（中国科学院动物研究所，北京 100080）

摘要：芫菁体内含有斑蝥素，是一种重要的药用昆虫。近年来我国对斑蝥素的临床应用研究表明：斑蝥素及其衍生物对治疗原发性肝癌疗效显著。为了摸清我国芫菁科昆虫的自然资源和虫体内斑蝥素的含量，作者调查了不同地区、不同寄主植物上芫菁科昆虫的种类分布，并利用气相色谱内标法测定了不同性别以及交尾高峰前后的芫菁成虫体内斑蝥素的含量。发现雄性成虫体内斑蝥素的含量均高于雌性成虫。交配高峰后的芫菁雌性成虫体内斑蝥素含量高于交配高峰前的芫菁雌性成虫体内斑蝥素含量。

关键词：芫菁科；种类调查；斑蝥素；含量测定

中图分类号：Q965 **文献标识码**：A **文章编号**：0454-6296（2001）02-0192-05

芫菁科昆虫又名斑蝥或地胆。全世界除澳洲外均有分布[1]，已知种达 2 300 种以上，我国有 130 余种[2]。其成虫体内含有斑蝥素，是重要的药用昆虫。

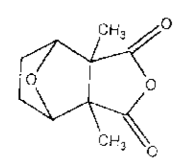


图 1 斑蝥素的化学结构式

Fig. 1 The chemical structure of cantharidin

斑蝥素（cantharidin，exo 型，1，2 顺式-二甲基，3，6-氧桥六氢化邻苯二甲酸酐）[3]为白色的片状结晶物质（结构式见图 1）。主要存在于芫菁的生殖腺、血液、内脏[4]中。它的药用价值早在2 000多年前就得到了重视。《神农本草经》上记载其"主寒热，鼠瘘，恶疮疽，蚀死肌，破石癃"。近年来，我国研究证明斑蝥酸钠、甲基斑蝥胺和去甲基斑蝥素对治疗原发性肝癌均有一定的疗效。

为了进一步考察芫菁科昆虫的种类分布和成虫体内斑蝥素的含量，我们在前文[2]的基础上调查了不同地区、不同寄主植物上芫菁科昆虫的种类分布，并测定了不同性别的成虫体内以及交尾高峰前后成虫体内的斑蝥素含量。

1 种类调查

本项目共采集常见芫菁 9 种，涉及 6 省区 9 种寄主植物。内蒙古自治区：采到 2 种芫菁，绿芫菁 *Lytta caraganae* 和蒙古斑芫菁 *Mylabris mongolica*。寄主植物：锦鸡儿、黄芪、蚕豆。新疆维吾尔自治区：采到 2 种芫菁，蒙古斑芫菁 *M. mongolica* 和腋斑芫菁 *M. axillaris*。寄主植物：杂草。山西省：采到 4 种芫菁，绿芫菁 *L. caraganae*、中国豆芫菁 *Epicauta*

基金项目：国家自然科学基金资助项目（39270106）

收稿日期：1998-01-11；接受日期：1999-10-10

chinensis、丽斑芫菁 *M. speciosa* 和曲角短翅芫菁 *Meloe proscarabaeus*。寄主植物：杂草、秦艽、秦韭、土豆、苦菜花。江西省：采到 1 种芫菁，灰边齿爪芫菁 *Denierella serrata*。寄主植物：泡桐。福建省：采到 1 种芫菁，灰边齿爪芫菁 *D. serrata*。海南省：采到 2 种芫菁，眼斑芫菁 *M. cichorii* 与宽纹豆芫菁 *E. waterhousei*。

2 斑蝥素的提取鉴定和含量测定

2.1 试剂和仪器

化学试剂：氯仿（A. R），丙酮（A. R），浓盐酸（A. R），无水硫酸钠（A. R），无水碳酸钠（A. R），北京化工一厂；二苯甲酮（C. R），北京市双桥制药厂京江试剂分厂。

仪器：（1）GC 仪：HP5890A，2 m 玻璃填充柱，内径 2 mm，固定相：OV-101（5%），担体为 Gas chrom. Q 100～120 目。（2）质谱仪：TR10 2000 电子轰击源。（3）核磁共振仪：BRUKER-AVANCE /DPX400。（4）熔点仪：Reichert 公司。（5）红外光谱仪：Shimadzu IR 435。

2.2 提取方法

纯品制备：取自然风干的芫菁成虫用丙酮-氯仿及少量浓盐酸的混合溶液于脂肪提取器上沸腾回流 12 h[5]，滤去残渣，将溶液浓缩近干，用重结晶法制得约 2 g 白色片状结晶物质。用熔点仪测得其熔点为 218℃，与理论值相符[6]。熔程为 2℃。

样品制备：取 10 头芫菁成虫（所有标本均为野外采回，自然风干）用 100 mL 丙酮-氯仿及少量浓盐酸的混合溶液于脂肪提取器上沸腾回流 12 h，将溶液浓缩至约 2 mL。把浓缩的提取液在无水硫酸钠及无水碳酸钠柱上用 10 mL 的丙酮-氯仿混合溶液淋洗，溶液浓缩至 1～2 mL，用氯仿稀释至 5 mL，备用。

2.3 气相色谱分析

柱温：180℃；进样器温度：220℃；检测器温度：240℃；氮气流速：32 mL/min；FID 检测器。斑蝥素保留时间为 2 min 43 s；内标二苯甲酮保留时间为 3 min 52 s。

内标分析法计算公式，即芫菁成虫中斑蝥素百分含量 X_1 按下式计算：

$$X_1(\%) = \frac{R_2 \times M_1 \times 100}{R_1 \times M_2}$$

R_1：标准溶液中斑蝥素与内标物峰面积比值；R_2：样品中斑蝥素与内标物峰面积比值；M_1：斑蝥素标准品质量（g）；M_2：样品质量（g）。

2.4 质谱分析

用电子轰击源直接进样分析斑蝥素，质谱分析数据如下：m/z 197（m+1）（7.15），128（100），110（10.42），96（67.13），70（38.89）。与谱库中斑蝥素标准图谱符合度为 922。

2.5 核磁共振谱（H^1NMR）

核磁图谱分析数据为：1.237（s，6H，$CH_3 \times 2$）；4.721（d，4H，$CH_2 \times 2$）；1.764～1.815（m，2H，>CH-O-HC<）。与标准图谱相吻合。

2.6 红外光谱

用 KBr 压片法测得红外光谱分析数据为：3 000～2 850 cm^{-1}，1 480～1 430 cm^{-1}，910～

850 cm^{-1}，为六碳环吸收谱带；1 380 cm^{-1}，为—CH_3 吸收谱带；1 160～1 100 cm^{-1}，为桥氧的吸收谱带；1 850～1 770 cm^{-1}，1 050～960 cm^{-1}，为═O 的吸收谱带。与标准图谱相吻合。

由以上实验可以证明该物质为斑蝥素。

3 结果与讨论

实验所用标本采自不同地区，包括内蒙、山西、江西、福建等地，总计 9 种，包括不同寄主植物上、不同性别的成虫以及交配高峰前后的成虫，共计 38 个标本。利用气相色谱内标法，测定其体内的斑蝥素含量，结果见表 1。

表 1 不同地区、不同寄主植物上芫菁科昆虫体内斑蝥素的含量

Table 1 Content of cantharidin in meloids in different districts on various host-plants

种名 Species	分类 Category	斑蝥素含量（干重百分比） Content of cantharidin（% dry weight）
绿芫菁	内蒙（锦鸡儿）雄虫（交尾高峰前）	0.210
Lytta caraganae	内蒙（锦鸡儿）雌虫（交尾高峰前）	0.022
	内蒙（黄芪）雄虫（交尾高峰后）	0.716
	内蒙（黄芪）雌虫（交尾高峰后）	0.377
	山西（杂草）雄、雌混合	0.259
	山西（秦艽）雄、雌混合	0.511
	山西（秦韭）雄虫（交尾高峰前）	0.322
	山西（秦韭）雌虫（交尾高峰前）	0.118
中国豆芫菁	山西（土豆）雄虫（交尾高峰后）	1.666
Epicauta chinensis	山西（土豆）雌虫（交尾高峰后）	0.439
	山西（土豆）雄、雌混合（交尾高峰后）	0.638
	山西（秦韭、杂草）雄虫（交尾高峰前）	1.678
	山西（秦韭、杂草）雌虫（交尾高峰前）	0.296
	山西（秦韭、杂草）雄、雌混合（交尾高峰前）	0.638
	山西（秦韭、杂草）雄虫（交尾高峰后）	2.317
	山西（秦韭、杂草）雌虫（交尾高峰后）	1.152
	山西（杂草）雄虫	1.847
	山西（杂草）雌虫	0.920
蒙古斑芫菁	内蒙（黄芪）雄虫	2.932
Mylabris mongolica	内蒙（黄芪）雌虫	1.476
	内蒙（锦鸡儿）雄虫	1.852
	内蒙（锦鸡儿）雌虫	0.894
	内蒙（蚕豆）雄、雌混合	1.986
	新疆 雄虫	0.525
	新疆 雌虫	0.171
丽斑芫菁	山西（苦菜花）雄、雌混合（交尾高峰后）	2.484
Mylabris speciosa	山西（土豆花）雄、雌混合（交尾高峰后）	2.711
	山西（杂草）雄虫（交尾高峰前）	1.520
	山西（杂草）雌虫（交尾高峰前）	0.792
	山西（杂草）雄、雌混合	1.902
	山西（多种花）雄、雌混合	2.788

表 1（续）Table 1（Continued）

种名 Species	分类 Category	斑蝥素含量（干重百分比） Content of cantharidin（% dry weight）
灰边齿爪芫菁	江西（泡桐）雄、雌混合	2.487
Denierella serrata	福建	1.477
眼斑芫菁	海南	1.436
M. cichorii		
宽纹豆芫菁	海南	0.801
E. waterhousei		
曲角短翅芫菁	山西（杂草）雄、雌混合（交尾高峰前）	0.399
Meloe proscarabaeus		
腋斑芫菁	新疆（杂草）雄、雌混合（交尾高峰后）	0.504
Mylabis axillaris		

分析的 38 个标本中均有不同含量的斑蝥素存在，含量较高的有：内蒙古采集的蒙古斑芫菁 *M. mongolica*；山西采集的丽斑芫菁 *M. speciosa* 及江西泡桐上采集的灰边齿爪芫菁 *D. serrata*。同时我们也发现：同一种芫菁取食不同寄主植物，其体内的斑蝥素含量不同，这可能是由于食物组成不同造成的，其影响因素尚待进一步研究。

曾有报道[7]仅有雄性成虫体内产生斑蝥素，通过交尾行为斑蝥素转移到雌性体内。因此我们比较了芫菁成虫不同性别以及交尾高峰前后体内斑蝥素的含量，从以上分析结果可以看出：芫菁雄性成虫体内斑蝥素含量高于雌性，交尾高峰前后雌性成虫体内斑蝥素含量变化也较大；交尾高峰后含量均高于交尾高峰前的含量。说明雌性成虫交尾后可以增加斑蝥素含量。但在分析样品中所有交尾高峰前雌性成虫体内均含有斑蝥素，此点尚待今后用笼养未交尾雌性成虫的分析结果加以阐明。

参　考　文　献（References）

［1］ 朱弘复等. 豆芫菁 *Epicauta gorhami* Marseul 的生活史及复变态讨论. 昆虫学报，1956，6（1）：61～74

［2］ 谭娟杰，章有为，王书永等. 中国药用甲虫——芫菁科的资源考察与利用. 昆虫学报，1995，38（3）：324～331

［3］ Woodward R B，Loftfield R B. The structure of cantharidine and the synthesis of desoxycantharidine. J. Amer. Chem. Soc.，1941，63：3 167～3 171

［4］ Walter W G，Cole J F. Isolation of cantharidin from *Epicauta pestitera*. J. Pharm. Sci.，1967，54：174

［5］ Carrel J E，Doom J P，McCormick J P. Quantitative determination of cantharidin in biological materials using capillary gas chromatography with flame ionization detection. J. Chromatog. Biomed. Appl.，1985，342：411～415

［6］ Cadogan J I G，Ley S V，Pattenden G.《Dictionary of Organic Compounds》. 1 221

［7］ Carrel J E，Thompson W，McLaughlin M. Parental transmission of a defensive chemical（cantharidin）in blister beetles. Amer. Zool.，1973，13：1 258

The natural resource and content of cantharidin in the adult of meloids in China

FANG Yu-ling, TAN Juan-jie, MA Wen-zhen, LIU Ju-peng, LIU Xun
(Institute of Zoology, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Cantharidin, a terpenoid substance, is contained in a group of widely spreading insects—the blister beetles (Coleoptera: Meloidae) in the world. It has been used medicinally for its irritant proprieties, both in China and in the western countries for a long time. In China, in recent years, the clinical practice of cantharidin and its derivatives proved their curative effect on the primary liver cancer and some of other tumors to certain extent. In order to conserve and use the resource of Meloidae more effectively, an extensive survey of Meloidae and quantitative determinations of cantharidin in the adult of beetles were carried out. A total of 38 specimens in 9 species was collected on various host-plants from different districts in China. The cantharidin was isolated by HCl extraction of dry bodies of adults and quantitatively analyzed by GC with internal standard. The results showed that the maximum content of cantharidin was 2.932% of dry body in male *Mylabris mongolica* from Inner Mongolia Autonomous Region. All specimens contain cantharidin and the content of cantharidin was higher in the male than that in the female of the same species. In addition, the cantharidin content in the female collected after the copulation peak was higher than that before copulation peak, this suggested that transfer of cantharidin from male to female occurred during copulation.

Key words: Meloidae; species survey; cantharidin; content